

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as Express Mail, Airbill No. EV 354 228 307 US, in an envelope addressed to: MS Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below.

Dated: July 9, 2003

Signature:

(Anthony A. Laurentano)

Docket No.: TOW-032
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Teruaki Komiya

Application No.: NEW APPLICATION

Group Art Unit: N/A

Filed: Concurrently Herewith

Examiner: Not Yet Assigned

For: PROTON CONDUCTIVE SOLID POLYMER
ELECTROLYTE

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENT

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2002-201718	July 10, 2002

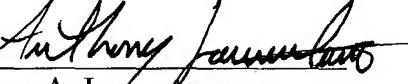
In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 12-0080, under Order No. TOW-032 from which the undersigned is authorized to draw.

Dated: July 9, 2003

Respectfully submitted,

By


Anthony A. Laveziano
Registration No.: 38,220
LAHIVE & COCKFIELD, LLP
28 State Street
Boston, Massachusetts 02109
(617) 227-7400
(617) 742-4214 (Fax)
Attorney/Agent For Applicant

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

TOW-032

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月10日

出願番号

Application Number:

特願2002-201718

[ST.10/C]:

[JP2002-201718]

出願人

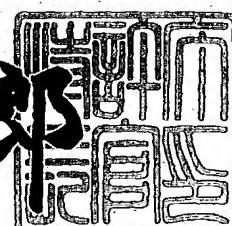
Applicant(s):

本田技研工業株式会社

2003年 4月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3030521

【書類名】 特許願
 【整理番号】 PCQ16694HK
 【提出日】 平成14年 7月10日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 8/02
 C08G 73/18

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 小宮 輝亮

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100116676

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮寺 利幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001834

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【包括委任状番号】 0206309

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】

プロトン伝導性高分子固体電解質

【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩基性の固体高分子を母材とするとともに、前記母材中に酸性を示す酸性無機液体が含浸されたプロトン伝導性高分子固体電解質であって、
 非共有電子対を有する有非共有電子対物質が前記母材中に分散し、
 かつ前記有非共有電子対物質は、前記母材1g当たりに対する該有非共有電子対物質のモル数が0.0014mol未満の割合で存在することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

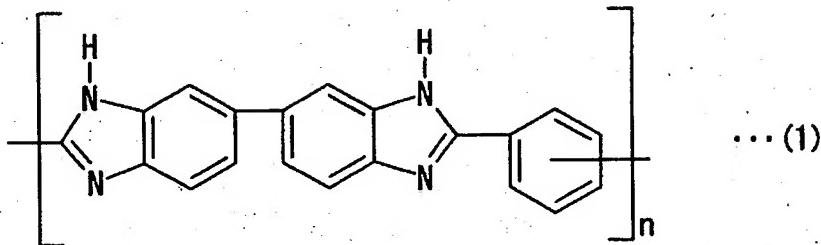
【請求項2】

請求項1記載のプロトン伝導性高分子固体電解質において、前記母材である固体高分子は、第二級アミンのモノマーを構造単位に有する高分子であることを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

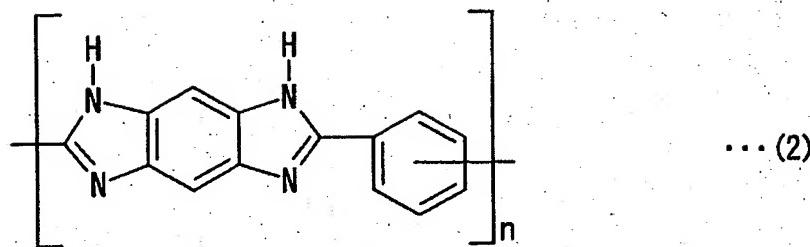
【請求項3】

請求項2記載のプロトン伝導性高分子固体電解質において、第二級アミンのモノマーを構造単位に有する前記高分子が、以下の化学式(1)～化学式(4)に示される高分子の少なくともいずれか1種であることを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

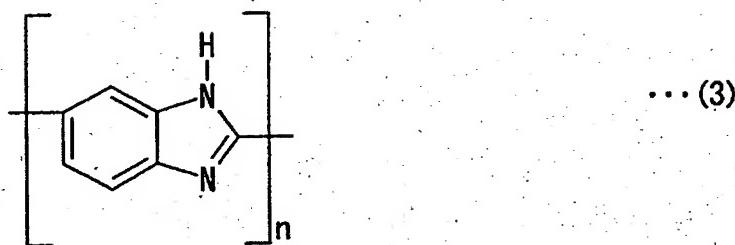
【化1】



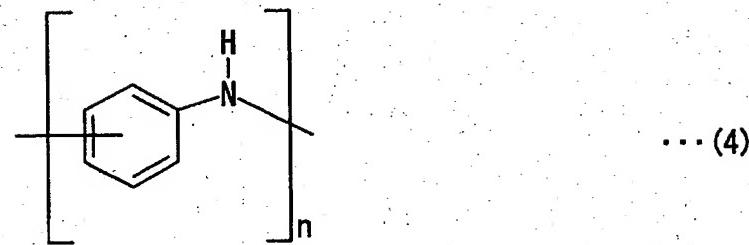
【化2】



【化3】



【化4】



【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載のプロトン伝導性高分子固体電解質において、前記有非共有電子対物質は、含窒素複素環化合物基、アミノ基あるいはイミノ基を有する化合物、または含窒素複素環化合物の少なくともいずれか1種であることを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のプロトン伝導性高分子固体電解質において、前記酸性無機液体がリン酸または硫酸であることを特徴とするプロトン伝導

性高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池や、水を電気分解して水素および酸素を発生させる水素酸素発生装置等をはじめとする電気化学セルに用いられるプロトン伝導性高分子固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、燃料電池では、水素を含有する燃料ガスが供給されるアノード側電極と、空気等の酸素含有ガスが供給されるカソード側電極との間に電解質が介装されている。この電解質は、燃料ガス中の水素がアノード側電極上で電離することによって生成した水素イオン（プロトン）をカソード側電極側に移動させる役割を担う。換言すれば、燃料電池においては、電解質はプロトン伝導体である。

【0003】

燃料電池の電解質としての機能を営むプロトン伝導体の一例としては、パーフルオロスルホン酸高分子膜を液体水で温潤化したものが広汎に知られているが、この膜におけるプロトン伝導度は、該膜が乾燥するほど低下する。このため、燃料電池の発電特性を維持するために、燃料ガスや酸素含有ガスに水蒸気を含ませて膜に継続的に水分を補給するとともに、燃料電池の内部に冷却媒体を供給して運転温度を80～90℃に保持することによって、該膜が乾燥することを回避するようにしている。

【0004】

しかしながら、この場合、ガスに水蒸気を含ませるための加湿器や、燃料電池を効率よく冷却させるべく多量の冷却媒体を循環させるための大規模な冷却システムが必要である。結局、燃料電池システム全体が大型化するという不具合がある。

【0005】

そこで、近年では、ポリベンズイミダゾール等の塩基性固体高分子を母材とし

、該母材にリン酸等の無機強酸液体が含浸されてなる複合電解質（米国特許第5,525,436号公報および特表平11-503262号公報参照）や、メタ型ポリアニリンを母材として同様に構成された複合電解質（特開2001-160407号公報参照）が提案されている。

【0006】

2種の前記複合電解質は、乾燥状態であってもプロトン伝導度が高い。このため、加湿器が不要である。しかも、燃料電池の運転温度を高く設定することが可能となるので、冷却システムも小規模なものでよい。したがって、燃料電池システムを簡素な構成でかつ小型化することができるという利点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、燃料電池の発電性能を向上させるには、プロトン伝導度が優れた電解質を採用する必要があるが、上記した2種の複合電解質におけるプロトン伝導度は必ずしも充分であるとは言い難い。そこで、プロトン伝導度が優れた電解質を開発する試みが盛んになされている。

【0008】

例えば、K. D. Kreuerらは、J. Maier. *Electrochimica* の1998年版第43巻第1281頁～第1288頁において、酸性高分子であるポリエーテルケトンスルホン酸にイミダゾールを添加したもののプロトン伝導度が、乾燥状態下で160°Cにておよそ0.01S/cmであったことを報告している。

【0009】

また、C. Yangらは、J. Power Sources の2001年版第103巻第1頁～第9頁にて、酸性高分子であるナフィオン（デュポン社製のパーフルオロスルホン酸高分子膜の商品名）にイミダゾールを添加したものでは、乾燥状態下、160°Cで0.08～0.09S/cmのプロトン伝導度を示すことを報告している。

【0010】

さらに、特開2001-236973号公報には、酸性または塩基性である主高分子に対し、該主高分子とともに酸／塩基複合構造を形成することが可能な副

高分子を、主高分子の酸性または塩基性部位以外に導入してなる固体高分子電解質が開示されている。一例として、ナフィオンにポリエチレンイミンを含浸させたものは、150°Cで 1.7×10^{-3} S/cmを示すことである。

【0011】

しかしながら、以上のものよりも一層優れたプロトン伝導度を有する電解質が希求されている。

【0012】

本発明は上記した問題を解決するためになされたもので、優れたプロトン伝導度を有し、このために電気化学セルの特性を向上させることが可能なプロトン伝導性高分子固体電解質を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記とは別に、A. Schechterらは、Solid State Ionics の2002年版第147巻第181頁～第187頁で、塩基性固体高分子であるポリベンズイミダゾールの膜に、1-メチルイミダゾールを濃度85%のリン酸に添加したイミダゾリウム塩溶液を該膜1g当たり0.0019～0.0117mol含浸させて複合化した複合電解質のプロトン伝導度に関する研究結果を報告している。この報告によれば、ポリベンズイミダゾールおよびリン酸に1-メチルイミダゾールを添加することは、プロトン伝導度を向上させるのに寄与しないことである。

【0014】

しかしながら、1-メチルイミダゾールは非共有電子対を有している。この非共有電子対がプロトンアクセプタとして作用することから、ポリベンズイミダゾールに対して1-メチルイミダゾールを添加した場合、本来は、プロトン伝導度が向上するものと推察される。

【0015】

本発明者らは、このような観点に立脚して銳意検討を行ったところ、プロトンアクセプタとして作用する物質の高分子膜への添加量を制御することによって、該高分子膜のプロトン伝導度を向上させ得ることを見出し、本発明をするに至った。

【0016】

すなわち、本発明は、塩基性の固体高分子を母材とするとともに、前記母材中に酸性を示す酸性無機液体が含浸されたプロトン伝導性高分子固体電解質であって、

非共有電子対を有する有非共有電子対物質が前記母材中に分散し、かつ前記有非共有電子対物質は、前記母材1g当たりに対する該有非共有電子対物質のモル数が0.0014mol未満の割合で存在することを特徴とする。

【0017】

このような構成とすることにより、優れたプロトン伝導度を有する固体電解質とすることができます。この理由は、有非共有電子対物質が有する非共有電子対にプロトンが順次引き寄せられるために、プロトンが移動することが支援されるからである。

【0018】

プロトン伝導度が優れた固体電解質においては、プロトンが迅速に移動する。このため、本発明に係るプロトン伝導性高分子固体電解質を電解質として採用する燃料電池や電気分解装置等では、内部抵抗が低減するので、発電特性や分解効率を向上させることができる。

【0019】

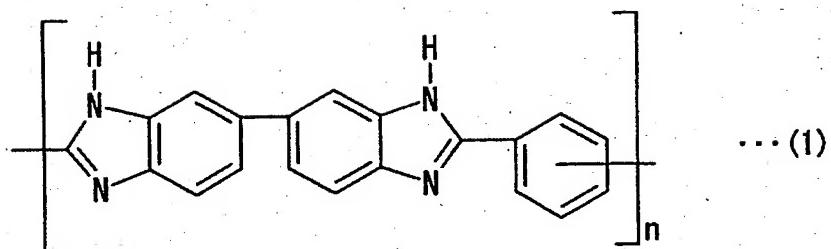
ここで、固体高分子としては、酸性無機液体を保持する能力に優れ、ガスが透過し難く、かつ高強度であるという点から、第二級アミンのモノマーを構造単位に有する高分子が好適である。

【0020】

第二級アミンのモノマーを構造単位に有する高分子の具体例としては、下記の化学式(1)～化学式(4)に示される高分子を挙げることができる。

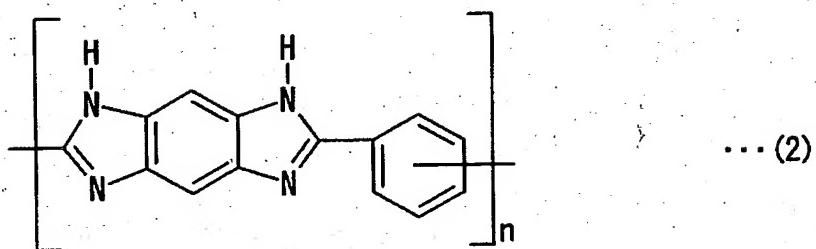
【0021】

【化5】



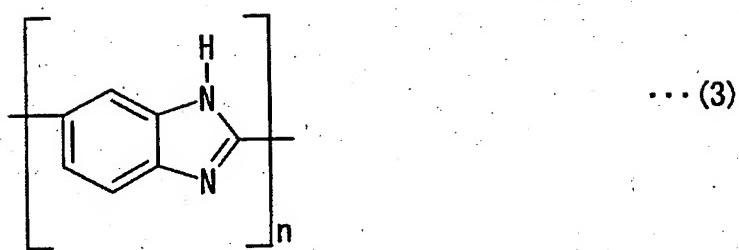
[0022]

【化6】



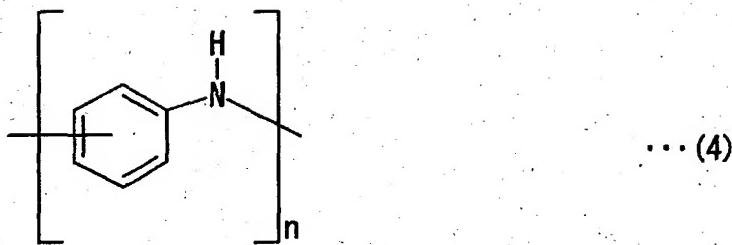
[0023]

【化7】



[0024]

【化8】



【0025】

一方、有非共有電子対物質の好適な例としては、含窒素複素環化合物基、アミノ基あるいはイミノ基を有する化合物を挙げることができる。または、含窒素複素環化合物であってもよい。勿論、2種以上の物質を同時に使用してもよい。

【0026】

また、酸性無機液体としては、リン酸または硫酸を選定することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るプロトン伝導性高分子固体電解質につき好適な実施の形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。

【0028】

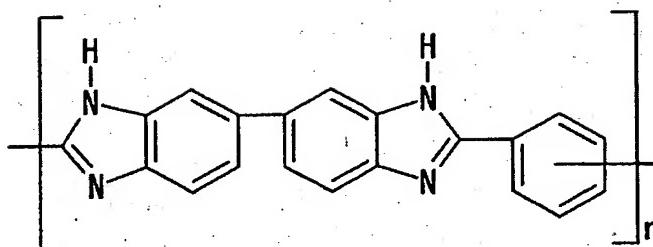
本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質を、図1に示す。このプロトン伝導性高分子固体電解質10は、母材としての塩基性固体高分子中に図示しない酸性無機液体が含浸されてなる薄膜状の複合電解質である。

【0029】

母材である塩基性固体高分子は、その内部に液状電解質を含浸して保持することができる固体状のものであれば特に限定されるものではないが、酸性無機液体を保持する能力に優れること、ガスが透過し難いこと、高強度であるということ等から、第二級アミンのモノマーを構成単位として有するものが好適である。そのような塩基性固体高分子としては、例えば、下記の化学式(1)～化学式(4)に示す物質を挙げることができる。

【0030】

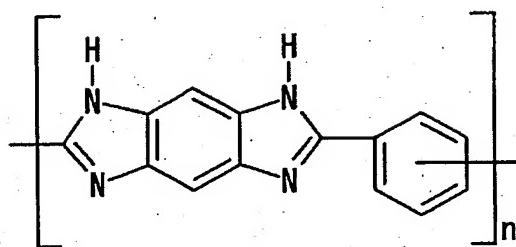
【化9】



…(1)

【0031】

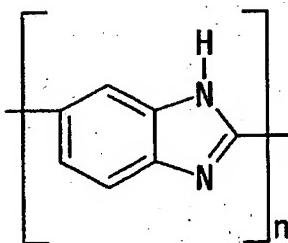
【化10】



…(2)

【0032】

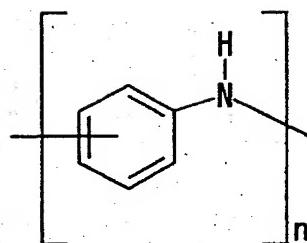
【化11】



…(3)

【0033】

【化12】



【0034】

ここで、母材中には、有非共有電子対物質（図示せず）が分散されている。後述するように、この有非共有電子対物質は、母材中でプロトンアクセプタとして機能する。

【0035】

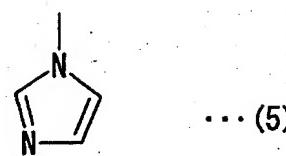
有非共有電子対物質は、100°C以上でも化学的に安定でかつ揮発しないものであれば特に限定されるものではないが、好適な例としては、含窒素複素環化合物基、アミノ基(-NH₂)あるいはイミノ基(-NH)を有する化合物を挙げることができる。なお、有非共有電子対物質は、液体であってもよいし、固体であってもよい。

【0036】

含窒素複素環化合物基の具体例としては、下記の化学式(5)～化学式(7)に示されるイミダゾール基、ピラゾール基、ピリジン基が挙げられる。なお、以下の説明において、有非共有電子対物質の化学式を示す場合には、該物質が有する主要な非共有電子対も併せて示す。

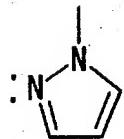
【0037】

【化13】



【0038】

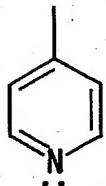
【化14】



... (6)

【0039】

【化15】



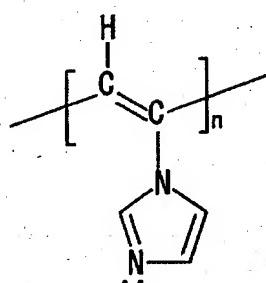
... (7)

【0040】

イミダゾール基、ピラゾール基あるいはピリジン基を有する化合物としては、下記の化学式(8)～化学式(10)に示されるポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール、ポリビニルピリジンが例示される。

【0041】

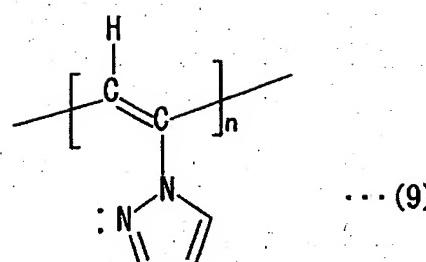
【化16】



... (8)

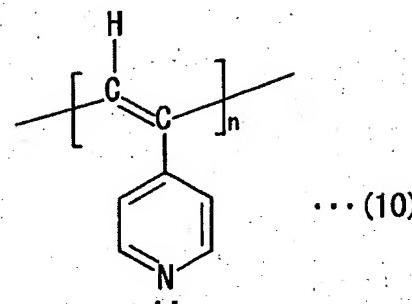
【0042】

【化17】



【0043】

【化18】

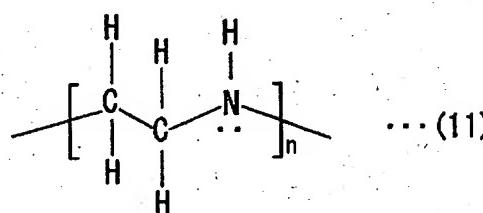


【0044】

また、イミノ基を有する化合物としては、下記の化学式(11)に示されるボリエチレンイミンが例示される。

【0045】

【化19】



【0046】

有非共有電子対物質の他の好適な例としては、含窒素複素環化合物を挙げるこ

とができる。すなわち、有非共有電子対物質は、下記の化学式(12)～化学式(14)に示されるイミダゾール、ピラゾール、ピリジンであってもよい。勿論、ジアジン(ピリダジン、ピリミジン、ピラジン)であってもよいし、キノリン、イソキノリン、インドール、プリン等であってもよい。

【0047】

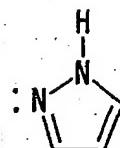
【化20】



…(12)

【0048】

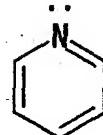
【化21】



…(13)

【0049】

【化22】



…(14)

【0050】

ここで、上記したような有非共有電子対物質は、塩基性固体高分子1g当たりに含まれるモル数が0.0014mol未満となる割合で添加されている。0.0014mol以上となる割合で有非共有電子対物質を添加すると、プロトン伝

導性高分子固体電解質10におけるプロトン伝導度が低下する。塩基性固体高分子1g当たりに対するより好ましいモル数は、0.0006mol以下である。

【0051】

以上のような有非共有電子対物質が分散された塩基性固体高分子（母材）中には、さらに、酸性無機液体が含浸されている。酸性無機液体は、プロトンが移動することを妨げないものであればよく、例えば、リン酸または硫酸等を選定することができる。

【0052】

このように構成されたプロトン伝導性高分子固体電解質10の一端面にプロトンが到達した場合、該プロトンは、まず、該一端面の近傍に存在する第1の有非共有電子対物質が有する非共有電子対によって引き寄せられ、この非共有電子対とファンデルワールス力によって結合する。その後、第1の有非共有電子対物質の近傍に存在する第2の有非共有電子対物質が有する非共有電子対に引き寄せられ、その結果、第1の有非共有電子対物質から離脱するとともに、第2の有非共有電子対物質の非共有電子対とファンデルワールス力によって結合する。この離脱・結合が順次繰り返されることにより、プロトンがプロトン伝導性高分子固体電解質10の一端面から他端面まで移動することが支援され、結局、プロトン伝導度が向上する。

【0053】

したがって、このプロトン伝導性高分子固体電解質10を燃料電池の固体電解質として採用した場合には、プロトンがアノード側電極からカソード側電極に速やかに移動するので、例えば、内部抵抗が減少する。このため、燃料電池の発電特性を向上させることができる。

【0054】

なお、水を電気分解して水素および酸素を発生させる水素酸素発生装置等、燃料電池以外の電気化学セルであっても、固体電解質として該プロトン伝導性高分子固体電解質10を使用することは勿論である。

【0055】

このプロトン伝導性高分子固体電解質10は、以下のようにして作製すること

ができる。

【0056】

まず、塩基性固体高分子を溶媒に溶解させる。塩基性固体高分子が上記したような第二級アミンのモノマーを構成単位として有するものである場合、ジメチルアセトアミド、ジメチルフォルムアミドを使用し、塩基性固体高分子の割合が5～15重量%となるように溶解すればよい。

【0057】

次に、この溶媒に、塩基性固体高分子1gに対するモル数が0.0014mol未満、好ましくは0.0006mol以下となるように、有非共有電子対物質を添加して溶解する。

【0058】

以上のようにして塩基性固体高分子および有非共有電子対物質を溶解した溶媒をガラス板等の平滑面上にキャストした後、加熱ないし真空引き等によって溶媒を揮発除去する。これにより、塩基性固体高分子に有非共有電子対物質が分散した膜が得られる。

【0059】

この膜をガラス板から剥離させた後、リン酸や硫酸等の酸性無機液体中に浸漬して該膜中に酸性無機液体を浸透させる。所定時間が経過した後に膜を酸性無機液体中から取り出し、表面に余剰に付着したリン酸や硫酸等の酸性無機液体を除去すれば、プロトン伝導性高分子固体電解質10が得られるに至る。

【0060】

【実施例】

ポリベンズイミダゾール（以下、PBIと表記する）の粉末を、25℃のジメチルアセトアミドに10重量%溶解した。この溶液に、PBI1g当たりに対して0.00012molとなる量のイミダゾールを添加した後、温度を25℃に保持しながら攪拌してイミダゾールを溶解させた。

【0061】

次に、この溶液がキャストされたガラス板をホットプレート上に載置し、40℃で12時間保持した。さらに、このガラス板を、真空乾燥器内において120

℃で6時間保持し、溶媒であるジメチルアセトアミドを揮発除去させ、厚み50μmの膜を得た。

【0062】

この膜をガラス板から剥離した後、該膜から縦横50mmの寸法の試験片を切り出した。この試験片を濃度85%のリン酸200ml中に浸漬した。なお、この浸漬は、リン酸が吸湿するのを防ぐために、リン酸を収容した容器をシールして行った。

【0063】

48時間後にリン酸から膜を取り出し、膜表面に過剰に付着したリン酸をエアブローにて除去した。この膜を実施例1とする。

【0064】

また、イミダゾールの添加量をPBI1g当たりに対して0.00025molまたは0.00051molとなるようにしたことを除いては上記と同様にして、リン酸が含浸された膜を作製した。これらを、実施例2、3とする。

【0065】

比較のために、イミダゾールを添加しなかったことを除いては実施例1～3に準拠して、PBIからなり、かつリン酸が含浸された膜を作製した。これを比較例とする。

【0066】

以上の実施例1～3、比較例の各膜につき、PBIの繰り返し単位当たりのリン酸モル数を求めた。すなわち、まず、得られた膜から直径30mmの円盤状試験片を切り出した。

【0067】

次に、各円盤状試験片を純水150ml中に浸漬し、この状態で5分間攪拌して膜中のリン酸を純水中に溶出させ、水溶液を得た。この水溶液を0.02Nの水酸化ナトリウム水溶液で滴定した結果から、溶出したリン酸、換言すれば、膜中に含浸されていたリン酸のモル数を求めた。

【0068】

その一方で、前記の滴定後に水溶液中から膜を取り出し、該膜を純水で洗浄し

た後に真空乾燥器にて真空乾燥した。乾燥後の膜の質量と、膜中に含浸されていたリン酸のモル数と、PBIにおける繰り返し構造の分子量(308)とから、PBIの繰り返し単位当たりのリン酸モル数を算出したところ、実施例1~3、比較例の膜の順に、12.7、12.9、12.9、12.9であった。すなわち、各膜において、PBIの繰り返し単位当たりのリン酸モル数は略同等であった。

【0069】

以上とは別に、実施例1~3および比較例の各膜につき、プロトン伝導性を評価した。具体的には、図2に示すように、実施例1~3および比較例の各膜から10mm×30mmの寸法の試験片12を切り出し、各試験片12に作用極14、第1参照極16、第2参照極18および対極20を接合した。

【0070】

これらの電極14、16、18、20をソーラートロン社製のインピーダンスアナライザS-1260に電気的に接続して、交流複素インピーダンス法に基づき、160°Cにて各試験片12の直流抵抗成分を測定した。各々の測定結果と、下記の(A)式とから、プロトン伝導度 δ (単位:S/cm)を求めた。なお、(A)式において、Nは膜厚、Mは幅、Lは電極間距離、Rは抵抗を表す。

【0071】

【数1】

$$\delta = \frac{L}{R \cdot M \cdot N} \cdots (A)$$

【0072】

結果を図3に一括して示す。この図3から、実施例1~3の膜のプロトン伝導度 δ が比較例の膜に比して高いことが明らかである。上記したように、各膜におけるPBIの繰り返し単位当たりのリン酸モル数が略同等であることから、プロトン伝導度 δ が向上した理由は、PBI(塩基性固体高分子)にイミダゾールを添加・分散させたためであるといえる。

【0073】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係るプロトン伝導性高分子固体電解質によれば、塩基性の固体高分子に分散された有非共有電子対物質が有する非共有電子対によってプロトンが移動することが支援される。このため、プロトン伝導度が優れた伝導体を構成することができる。

【0074】

このようなプロトン伝導性高分子固体電解質は、例えば、燃料電池の固体電解質として採用することができる。この場合、プロトンが速やかにアノード側電極からカソード側電極に移動するので、燃料電池の発電性能を向上させることができるとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質の全体概略斜視図である。

【図2】

プロトン伝導度を測定するための電極を試験片に接合した状態を示す全体概略斜視図である。

【図3】

各試験片におけるプロトン伝導度を示す図表である。

【符号の説明】

10 … プロトン伝導性高分子固体電解質

12 … 試験片

14 … 作用極

16、18 … 参照極

20 … 対極

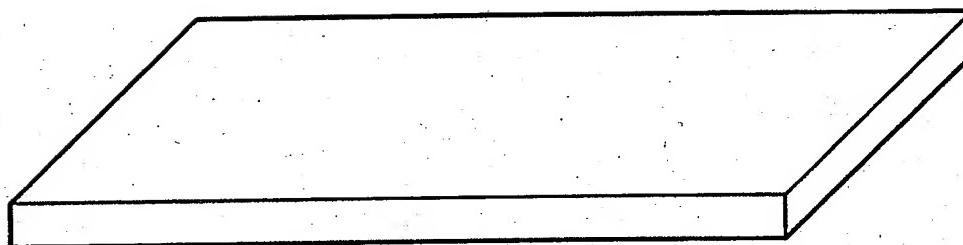
【書類名】

図面

【図1】

FIG. 1

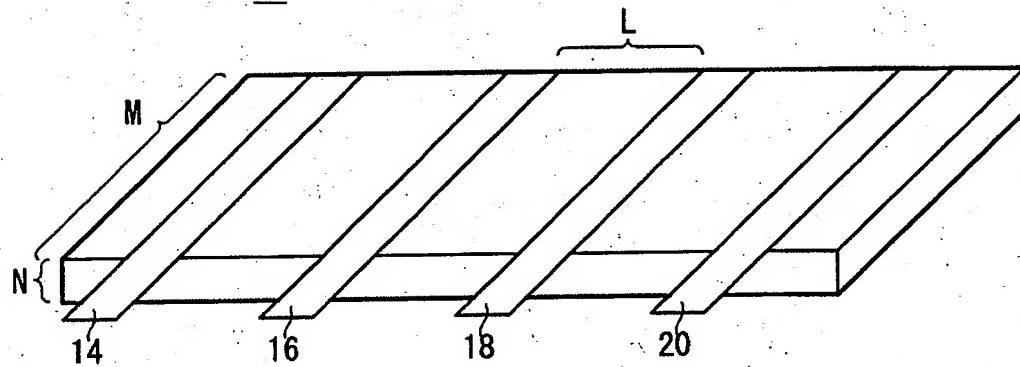
10



【図2】

FIG. 2

12



【図3】

FIG. 3

	膜中におけるPBI 繰り返し単位 当たりの リン酸モル数	PBI 1gあたりの ミダツールのモル数 (mol/g)	プロトン 伝導度 (S/m)	プロトン 伝導度の 向上率 (%)
比較例	12.9	0	0.100	-
実施例1	12.7	0.00012	0.127	27
実施例2	12.9	0.00025	0.133	33
実施例3	12.9	0.00051	0.113	13

【書類名】要約書

【要約】

【課題】プロトン伝導度が優れたプロトン伝導性高分子固体電解質を提供する。

【解決手段】例えば、ポリベンズイミダゾール等の塩基性固体高分子に、イミダゾール（含窒素複素環化合物）等の非共有電子対を有する物質を分散させる。なお、イミダゾールは、ポリベンズイミダゾール1g当たりに対するモル数が0.0014mol未満、好ましくは0.0006mol未満の割合で存在させる。さらに、この塩基性固体高分子に、リン酸や硫酸等を含浸させてプロトン伝導性高分子固体電解質とする。

【選択図】図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名 本田技研工業株式会社